

EUROPEAN PATENT OFFICE**Patent Abstracts of Japan****BEST AVAILABLE COPY**

PUBLICATION NUMBER : 10314980
PUBLICATION DATE : 02-12-98

APPLICATION DATE : 14-05-97
APPLICATION NUMBER : 09124445

APPLICANT : SONY CORP;

INVENTOR : HANIYU KAZUTAKA;

INT.CL. : B23K 35/26 C22C 13/02 H05K 3/34

TITLE : SOLDER MATERIAL

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively provide a nonleaded material having excellent workability and high wiring reliability by composing it of specified weight% of Bi, Ag, Cu, In, and substantially the balance Sn.

SOLUTION: When Cu and In are added to a Sn-Bi-Ag solder material, the characteristic of solder is improved while restraining the quantity of Bi making solder brittle by adding a large quantity of it and expensive Ag so as to reduce. That is, this solder material is composed of a Sn-Bi-Ag-Cu-In alloy. The compositional ratio of Sn, Bi, Ag, Cu, In is, by weight 1.0-12.0% Bi, 0.5-6.0% Ag, 0.1-3.0% Cu, 0.5-10.0% In and substantially the balance Sn. Since the melting temperature in the solder material of composition like this is about the same as that of Sn-Pb solder, the present soldering process of Sn-Pb solder is used as it is. By this way, the melting temperature is optimized, and the wettability and mechanical characteristic of solder liquid are improved.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-314980

(43) 公開日 平成10年(1998)12月2日

(51) Int.Cl. [*] B 2 3 K 35/28 C 2 2 C 13/02 H 0 5 K 3/34	識別記号 3 1 0 5 1 2	F I B 2 3 K 35/26 C 2 2 C 13/02 H 0 5 K 3/34	3 1 0 A 5 1 2 C
審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)			
(21) 出願番号	特願平9-124445		
(22) 出願日	平成9年(1997)5月14日		
(71) 出願人	000002185 ソニー株式会社 東京都品川区北品川6丁目7番35号		
(72) 発明者	武田 直子 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内		
(72) 発明者	羽生 和隆 東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内		
(74) 代理人	弁理士 小池 晃 (外2名)		

(54) 【発明の名称】 はんだ材料

(57) 【要約】

【課題】 温度特性、濡れ性、機械的特性に優れ、また安価な無鉛はんだ材料を提供する。

【解決手段】 Sn-Bi-Ag系合金にCu, Inを添加したSn-Bi-Ag-Cu-In系合金をはんだ材料として使用する。

BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開平10-314980

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Sn-Bi-Ag-Cu-In系合金よりなり、Sn, Bi, Ag, Cu, Inの組成比が、

1. 0重量% ≤ Bi ≤ 12. 0重量%

0. 5重量% ≤ Ag ≤ 6. 0重量%

0. 1重量% ≤ Cu ≤ 3. 0重量%

0. 5重量% ≤ In ≤ 10. 0重量%

であり、残部が実質的に錫からなることを特徴とするはんだ材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、配線基板に実装される各種電子回路素子を接続するためのはんだ材料に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子産業の分野においては、電子機器の超薄短小化や多機能化が益々求められるようになっており、それに伴って各種電子回路素子の配線基板への実装密度は高くなる一方にある。このため、これら各種電子回路素子を接続するための接続技術に対してもより一層の高い信頼性が求められるようになってきている。

【0003】高密度実装のための微細はんだ接続（マイクロソルダリング）技術において、最も広く使用されているはんだは、Sn-Pb系はんだである。このSn-Pbはんだの共晶組成は、錫63重量%と鉛37重量%からなり、共晶温度は183℃である。このSn-Pb系はんだは、温度特性、はんだ付け特性、信頼特性等に優れており、これまでの高密度実装を支える接続材料である。

【0004】しかしながら、Sn-Pb系はんだに含まれるPbは、使用が制限される方向にあり、将来的にはSn-Pb系はんだも使用ができなくなるものと考えられる。このため、Sn-Pb系はんだと同様の作業性、信頼性が得られ、しかも鉛を含まないはんだ材料の開発が必要になっている。

【0005】ここで、はんだを開発する上で重要になるのは、熔融温度特性（液相線温度、固相線温度）、濡れ性、機械的強度等である。良好なはんだ付け性を得るためには、はんだ融液が良好な濡れ性を有することが必要であり、また低温ではんだ付け作業が行えるようにするには、はんだの熔融温度が比較的低いことが望ましい。また、配線の信頼性を高めるためには、はんだが破断し難いこと、すなわち強度が大きく、延び易いことが必要である。さらに、配線の耐久性の点からは、はんだが酸化し難いことが求められる。

【0006】現在、このような点から無鉛はんだ材料の開発が進められており、種々の候補が公表されている。例えば、Snを基本元素とする2元素の無鉛はんだ材料としては、Sn-Bi系はんだ材料、Sn-In系はんだ材料、Sn-Ag系はんだ材料、Sn-Zn系はんだ

2

材料等が知られている。しかしながら、これらの無鉛はんだ材料は、いずれもSn-Pb共晶はんだと比較すると、濡れ性の劣化、融点の上昇、疲労強度の低下、ドロスの発生、コスト高等の欠点を有していると言わざるを得ない。

・【0007】但し、このうちSn-Ag系はんだ材料は、共晶温度が221℃と高いことと、コストがかかることが指摘されているものの、耐酸化性とはんだ付け特性等が優れていることからSn-Pb系はんだに代わるものとして有力視されている。

【0008】また、Sn-Ag系にBiとCuを添加したSn-Bi-Ag-Cu系はんだ材料も提案されている。このSn-Bi-Ag-Cu系はんだ材料の中で（Sn, Bi, Ag, Cu）＝（90重量%、7.5重量%、2重量%、0.5重量%）なる組成比の材料はAlloy-Hと称されている。このはんだ材料は、熱サイクルに対する耐久性に優れているが、熔融温度が～210℃と比較的高く、また強度的に脆いといった問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】このように、これまで提案されている無鉛はんだ材料は、はんだに求められる要件を十分に満たしておらず、また価格も高価であり、工業的に使用するのには難しいのが実情である。

【0010】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであり、温度特性、濡れ性、機械的特性に優れ、また安価な無鉛はんだ材料を提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】上述の目的を達成するために本発明者等が検討を行った結果、Sn-Bi-Ag系はんだ材料にCuとInを添加すると、多量に添加するとはんだを脆くするBiや、高価なAgの量を少なく抑えながら、はんだの特性が改善されるとの知見を得るに至った。

【0012】本発明のはんだ材料は、このような知見に基づいて完成されたものであり、Sn-Bi-Ag-Cu-In系合金よりなり、Sn, Bi, Ag, Cu, Inの組成比が、

1. 0重量% ≤ Bi ≤ 12. 0重量%

0. 5重量% ≤ Ag ≤ 6. 0重量%

0. 1重量% ≤ Cu ≤ 3. 0重量%

0. 5重量% ≤ In ≤ 10. 0重量%

であり、残部が実質的に錫からなることを特徴とするものである。

【0013】このような組成のはんだ材料は、熔融温度がSn-Pb系はんだと同程度であるので、現行のSn-Pb系はんだのはんだ付けプロセスをそのまま使用することができる。また、濡れ性が良く、機械的強度も優れるので、良好なはんだ付け性が得られるとともに配線

BEST AVAILABLE COPY

(3)

特開平10-314980

3

の信頼性も向上する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明の具体的な実施の形態について説明する。

【0015】本発明のはんだ材料は、Snを基本元素とするSn-Bi-Ag系はんだ材料に、Cu、Inを添加したSn-Bi-Ag-Cu-In系はんだ材料である。

【0016】このはんだ材料では、熔融温度、はんだ融液の濡れ性、機械的強度の点から各元素の組成が次のように選定される。

【0017】

1. $0 \text{ 重量} \% \leq \text{Bi} \leq 12.0 \text{ 重量} \%$

0. $5 \text{ 重量} \% \leq \text{Ag} \leq 6.0 \text{ 重量} \%$

0. $1 \text{ 重量} \% \leq \text{Cu} \leq 3.0 \text{ 重量} \%$

0. $5 \text{ 重量} \% \leq \text{In} \leq 10.0 \text{ 重量} \%$

以下、この組成範囲について説明する。

【0018】まず、Biの組成比は1.0～12.0重量%である。

【0019】Biの組成比が1.0重量%を下回る場合には、マイクロソルダリングを行うのに十分な濡れ性が得られなくなり、破断強度も小さくなる。また、Biは、はんだの熔融温度を下げるように作用するので、この組成比があまり少なくなると錫-鉛はんだに比べて熔融温度が高くなり、現行のはんだプロセスが使えないといった不都合が生じる。

【0020】一方、Biの組成比が12.0重量%よりも大きくなると、はんだ融液の濡れ性が低くなる。また、Biの組成比を大きくしていくと、強度は大きくなるが、延びが悪くなり、最大荷重時のひずみ（引っ張り試験に際してはんだ試料にかかる荷重が最大となったときの歪み）と破断ひずみ（引っ張り試験に際してはんだ試料が破断に至るときの歪み）の差がほとんどなくなる。この場合、はんだに脆い性質が現れ、Biの組成比が12.0重量%よりも大きくなると、このはんだの脆さが顕著になる。なお、Biのより好ましい組成範囲は、2～8重量%である。

【0021】次に、Agの組成比は0.5～6.0重量%であることが必要である。

【0022】Agの組成比がこの範囲からはずれる場合には、はんだ融液の濡れ性が低くなる。また、Agは3.5重量%よりも低い組成範囲ではんだの熔融温度を下げるように作用するので、Agの組成比が0.5重量%よりも少なくなると、熔融温度が高過ぎてしまい、はんだ付けに際する加熱温度を高めに設定しなければならなくなる。また、Agは6重量%よりも低い組成範囲で破断強度や延びを上げるが、Agの組成比があまり少なくなると破断強度や延びが不足する。このAgのより好ましい組成範囲は、1～4重量%である。

【0023】なお、はんだ材料では各元素それぞれの組

4

成比も重要であるが、他の元素とのバランスも大きな意味をもつ。BiとAgでは、Bi:Ag（重量比）が2:1であるのが望ましい。この場合に最も良好な濡れ性が得られ、特に、Biの組成比が4重量%、Agの組成比が2重量%であるのが最適である。

【0024】一方、Cuの組成比は0.1～3重量%に、Inの組成比は0.5～10重量%に選ばれる。

【0025】Cu、Inは、ともにはんだ材料の熔融温度を下げるのと同時に、はんだ融液の濡れ性を改善するように作用する。良好な濡れ性を得るとともにSn-Pb系はんだ材料と同等の熔融温度を得るためには、Cu、Inがこの組成範囲とされていることが必要である。

【0026】特に、Inは熔融温度が156.6℃と低いので、はんだ材料の熔融温度を効果的に低下させる。但し、Inは酸化し易いため、あまり多く添加すると配線の耐久性が低下する。また、Inは希少な元素であることから、はんだ材料が高価になる。

【0027】一方、Cuは、濡れ特性を向上させることが可能な上、基板接合部分の銅パッドのCuがはんだに拡散するのを防止する効果もある。この効果を得るためにも、Cu組成比は上述の範囲にすることが必要である。

【0028】なお、Inのより好ましい範囲は1～5重量%、さらには1.5～2.5重量%である。また、Cuのより好ましい範囲は0.3～2重量%、さらには0.5～1.0重量%である。

【0029】本発明では、はんだ材料の組成比を以上のように規制する。なお、ここでは組成の残部について「実質的に錫からなる」としているが、これは、この組成の残部が、Snを主体としているが、この他に不可避的不純物を含むことを排除するものではないという意味である。

【0030】

【実施例】以下、本発明の実施例について実験結果に基づいて説明する。

【0031】Bi組成比、Ag組成比の検討

まず、予備実験のためSn-Bi-Ag系はんだ材料を作製し、Bi組成比またはAg組成比と濡れ性の関係を調べた。

【0032】純度99.999%のSn、純度99.9999%のBi、純度99.9999%のAgを磁性ろつぽに投入し、窒素雰囲気となされた電気炉によって、温度400℃で2時間加熱溶解させることで3元系はんだ材料を作製した。なお、各元素の組成比は各実験毎に変化させるようにした。

【0033】そして、これらはんだ材料について、ウェットティングバランス法によって濡れ性を評価した。ここで、このウェットティングバランス法について簡単に説明する。

【0034】ウェットティング・バランス法は母材（試験

BEST AVAILABLE COPY

(4)

特開平10-314980

5

片)をはんだ融液中に浸漬させ、その際の濡れ力Fの経時変化(過度現象)を観測することではんだの濡れ性を評価する方法である。ここで、濡れ力Fは次式によって求められる値である。

$$【0035】 F = \gamma \cdot L \cdot \cos \theta - g \cdot \rho \cdot V$$

F: 濡れ力

 γ : 表面張力

L: 母材のはんだ融液中に占める周辺廻りの長さ

 θ : 母材とはんだ融液との接触角 ρ : はんだ融液の密度

V: 母材がはんだ融液中に占める体積

g: 重力加速度

母材を所定の速度ではんだ融液に浸漬させ、母材がはんだ融液に接してから濡れ力Fの経時変化を観測すると、図1に示すような曲線が得られる。

【0036】 はんだの濡れ性はこの曲線から評価することができる。すなわち、母材がはんだ融液に接してから濡れ力が0になるまでの時間(ゼロクロスタイム)Tbと、はんだが染み上がって濡れ力が定常になったときの濡れ力の値F2が濡れ性の指標となり、ゼロクロスタイムTbが短い程、また、濡れ力F2が大きい値である程、はんだの濡れ広がり速さが速く、濡れ性が良いことを意味する。なお、ここでは試験片をはんだに浸漬した後10秒経過時の濡れ力を濡れ力F2とする。具体的な測定条件は以下の通りである。

【0037】

試験片: 直径0.6mmの銅片

フラックス: 非活性ロジン(タムラ化研社製 商品名NA-200)

試験片の浸漬速度: 10mm/秒

試験片の浸漬深さ: 2mm

試験片の浸漬時間: 10秒

はんだ温度: 235℃

このようにして測定されたゼロクロスタイムTbと濡れ力F2のはんだ組成による変化を図2、図3に示す。なお、図2は、Bi組成比を4重量%に固定し、Ag組成比を10重量%以下の範囲で変化させた場合の、Ag組成比とゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す。また、図3は、Ag組成比を2重量%に固定し、Bi組成比を25重量%以下の範囲で変化させた場合の、Bi組成比とゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す。いずれもBi、Agの残部をSn組成比とした。

【0038】 図2に示すように、ゼロクロスタイムTbはAg組成比が2重量%のときに最も短くなり、濡れ力F2はAg組成比が2重量%のときに最大になる。このことから、はんだの濡れ性は、Ag組成比が2重量%のときに最も良くなることがわかる。

【0039】 次に、図3を見ると、ゼロクロスタイムTbはBi組成比が4重量%のときに最も短くなり、濡れ

6

力F2はBi組成比が4重量%のときに最大になる。このことから、はんだの濡れ性はBi組成比が4重量%のときに最も良くなることがわかる。

【0040】 以上の3元素はんだ材料の濡れ性から、AgとBiをはんだに含ませる場合、Bi:Agは2:1であるのが好ましいことが示唆された。

【0041】 そこで、次に、Bi:Agが2:1のSn-Bi-Ag-Cu-In系はんだ材料を作製し、濡れ性を評価した。

10 【0042】 まず、純度99.999%のSn、純度99.9999%のBi、純度99.999%のAg、純度99.9999%のCu及び純度99.99%のInを(In, Cu)=(2.0重量%, 0.5重量%)なる組成比で秤量した。なお、BiとAgは、Bi:Agが2:1となるように組成比を変化させた。また、Bi, Ag, Cu, Inの残部をSn組成比とした。そして、これら各金属を磁性るつぽに投入し、窒素雰囲気となされた電気炉によって、温度400℃で2時間加熱溶解させることで5元素のはんだ材料を作製し、ウェッティングバランス法によって濡れ性を評価した。Bi組成比及びAg組成比と、ゼロクロスタイム及び濡れ力F2の関係を図4に示す。

【0043】 図4に示すように、Bi:Agを2:1にした場合には、いずれのはんだ組成であっても比較的良好な濡れ性が得られるが、Bi組成比が4重量%、Ag組成比が2重量%のときに、ゼロクロスタイムTbが最も短く、また濡れ力F2が最大になり、最も良い濡れ性が得られる。そして、この組成比を越えると、ゼロクロスタイムTbは長くなり、濡れ力F2は小さくなる。一方、Bi組成比が1重量%未満、Ag組成比が0.5重量%未満の範囲ではゼロクロスタイムTbが長くなる傾向が見られる。以上のことから、Bi:Agは2:1であるのが好ましいが、マイクロソルダリングを行うのに十分な濡れ性を得るには、Bi組成比は1~12重量%、好ましくは2~8重量%であるのが良く、Ag組成比は0.5~6重量%、好ましくは1~4重量%であるのが良いことがわかった。

【0044】 In組成比、Cu組成比の検討

Sn-Bi-Ag系はんだ材料にCuまたはInを添加し、はんだの溶融温度に対する効果を調べた。

【0045】 純度99.999%のSn、純度99.9999%のBi、純度99.999%のAgと、純度99.9999%のCuまたは純度99.99%のInを磁性るつぽに投入し、窒素雰囲気となされた電気炉によって、温度400℃で2時間加熱溶解させることで4元素はんだ材料を作製した。なお、各元素の組成比は各実験毎に変化させるようにした。

【0046】 そして、これらはんだ材料について、DSC(Differential scanning calorimeter)を用いて溶融温度を調べた。溶

50

REST AVAILABLE COPY

(5)

特開平10-314980

7

融温度のはんだ組成による変化を図5に示す。なお、図5中、実線は(Bi, Ag) = (4重量%, 2重量%)を固定し、Cu組成比を変化させた場合の、Cu組成比と溶解温度の関係を示す。また、破線は(Bi, Ag) = (4重量%, 2重量%)を固定し、In組成比を変化させた場合の、In組成比と溶解温度の関係を示す。なお、いずれも3元素の残部をSn組成比とした。

【0047】図5に示すように、Cuでは添加量が少ない範囲ではんだの溶解温度を下げる効果が見られ、この効果を得るにはCu組成比を0.1~3重量%、さらには0.3~2重量%とするのが良いのがわかる。

【0048】一方、Inでは、添加量を増やせば増やす程はんだの溶解温度が下がる。但し、Inには酸化し易いことと、高価であるという欠点があるため、あまり多量に添加するのは好ましくない。これとの兼ね合いから、In組成比は0.5~10重量%、好ましくは1~5重量%とするのが良い。

【0049】次に、Sn-Bi-Ag-Cu-In系はんだ材料を作製し、Cu組成比またはIn組成比と濡れ性の関係を調べた。

【0050】純度99.999%のSn、純度99.999%のBi、純度99.999%のAg、純度99.9999%のCu及び純度99.99%のInを磁性するつばに投入し、窒素雰囲気とされた電気炉によって、温度400℃で2時間加熱溶解させることではんだ材料を作製し、ウェットテイングバランス法によって濡れ性を評価した。

【0051】ゼロクロスタイムTbと濡れ力F2のはんだ組成による変化を図6、図7に示す。なお、図6は、(Bi, Ag, In) = (4重量%, 2重量%, 2重量%)に固定し、Cu組成比を3重量%以下の範囲で変化させた場合の、Cu組成比とゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す。また、図7は、(Bi, Ag, Cu) = (4重量%, 2重量%, 1重量%)に固定し、In組成比を10重量%以下の範囲で変化させた場合の、In組成比とゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す。なお、いずれもBi, Ag, Cu, Inの残部をSn組成比とした。

【0052】まず、図6を見ると、Cu組成比が0.1

8

~3重量%の範囲では比較的良好な濡れ性が得られるが、特にCu組成比が0.5~1.0重量%の範囲でゼロクロスタイムが短くなり、濡れ力F2が大きくなる。このことから、マイクロソルダリングを行うのに十分な濡れ性を得るには、Cu組成比を0.5~1.0重量%とするのが望ましいことがわかった。

【0053】次に、図7を見ると、In組成比が0.5~10重量%の範囲では比較的良好な濡れ性が得られるが、特にIn組成比が1.5~2.5重量%の範囲でゼロクロスタイムが短くなり、濡れ力F2が大きくなる。このことから、マイクロソルダリングを行うのに十分な濡れ性を得るには、In組成比を1.5~2.5重量%とするのが望ましいことがわかった。

【0054】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明のはんだ材料はSn-Bi-Ag系にCuとInを添加したものであり、多量に添加するとはんだを脆くするBiや、高価な元素であるAg、Inの組成比を低く抑えながら、溶解温度を適正化でき、またはんだ融液の濡れ性や機械的特性を改善することができる。したがって、本発明によれば、作業性に優れるとともに高い配線信頼性が得られる無鉛はんだ材料が低い価格で提供できるようになる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ウェットテイングバランス法で測定される典型的な濡れ性を示す模式図である。

【図2】はんだ材料のAg組成比と、ゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す特性図である。

【図3】はんだ材料のBi組成比と、ゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す特性図である。

【図4】はんだ材料のBi組成比及びAg組成比と、ゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す特性図である。

【図5】はんだ材料のCu組成比及びIn組成比と、溶解温度の関係を示す特性図である。

【図6】はんだ材料のCu組成比と、ゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す特性図である。

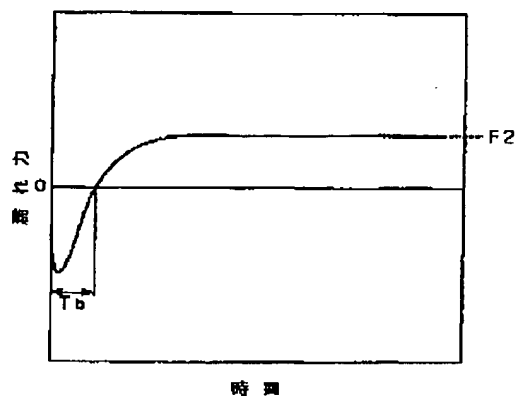
【図7】はんだ材料のIn組成比と、ゼロクロスタイムTb及び濡れ力F2の関係を示す特性図である。

BEST AVAILABLE COPY

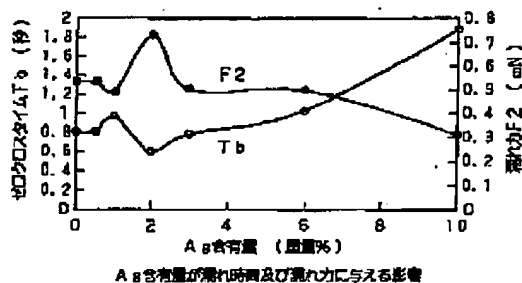
(6)

特開平10-314980

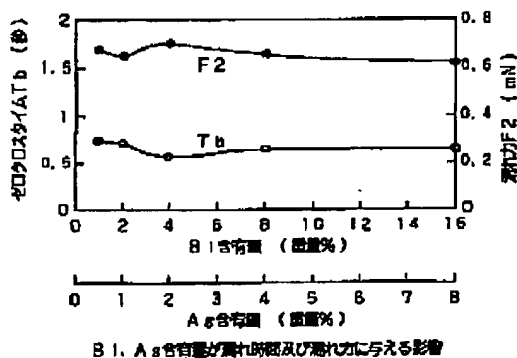
【図1】



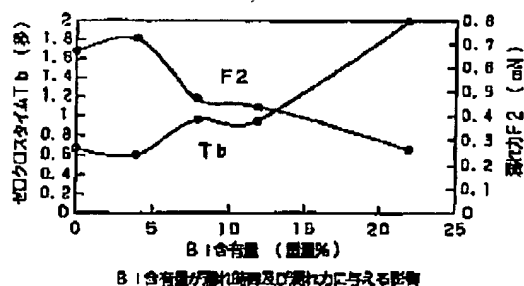
【図2】



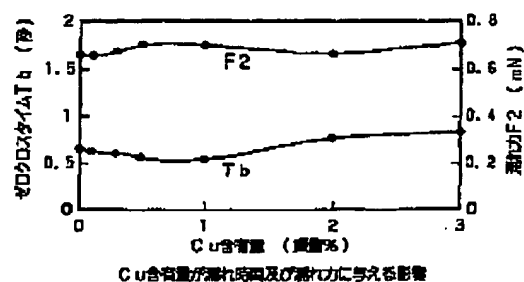
【図4】



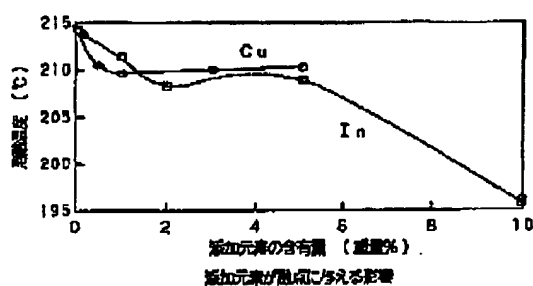
【図3】



【図6】



【図5】



【図7】

